

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: 0 688 796 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 95109417.6

(51) Int. Cl.⁶: C08F 8/30, C10L 1/22,
C10L 1/18, C10L 1/14

(22) Anmeldetag: 19.06.95

(30) Priorität: 24.06.94 DE 4422159

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.12.95 Patentblatt 95/52

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK FR GB IE IT LI NL SE

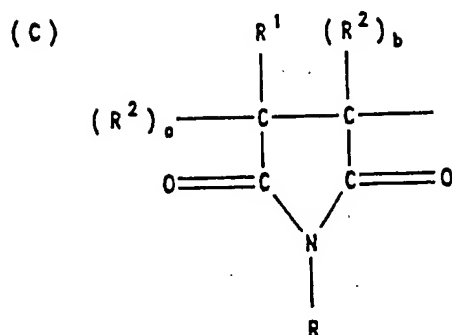
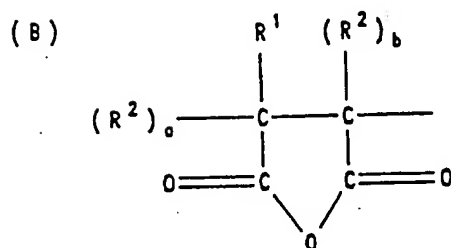
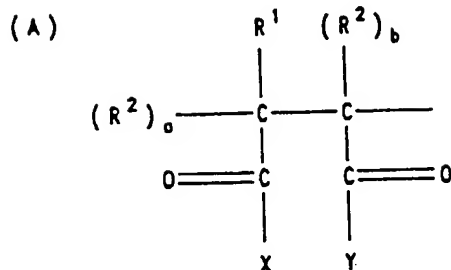
(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Brünigstrasse 50
D-65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder: Krull, Matthias, Dr.
Elsenbruch 3B
D-46147 Oberhausen (DE)
Erfinder: Feustel, Michael, Dr.
Auf der Nonnenwiese 34
D-55278 Königernhelm (DE)
Erfinder: Mielcke, Erdmann
Sperberstrasse 55A
D-65812 Bad Soden (DE)

(54) Umsetzungsprodukte von Polyetheraminen mit Polymeren alpha, beta-ungesättigter
Dicarbonsäuren

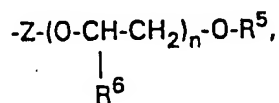
(57) Die Erfindung bezieht sich auf Umsetzungsprodukte von Polyetheraminen mit Polymeren enthaltenden Dicarbonsäureanhydridgruppen, dadurch gekennzeichnet, daß sie 20 - 80, bevorzugt 40 - 60 Mol.-% an bivalenten Struktureinheiten A und/oder C und gegebenenfalls B

EP 0 688 796 A1



wobei

R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl,
 a, b gleich Null oder Eins und $a + b$ gleich Eins,
 Y = X oder NR^3 ,
 X = $-OH$, $-O-C_{1-30}$ -Alkyl, NR^3R^4 , $-O^*N^*R^3R^4$,
 R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_6 - C_{40} -Alkyl oder R ,
 R =

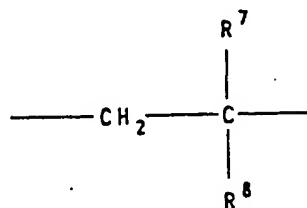


mit der Maßgabe, daß mindestens 1 mol-%, der polymergebundenen Säureanhydridgruppen, mit einem Polyetheramin umgesetzt ist,

Z = C_2 - C_4 -Alkyl,
 n = eine Zahl zwischen 1 und 1000
 R^5 = Wasserstoff, C_1 - C_{30} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl oder C_6 - C_{30} -Aryl.

R^6 = Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, bevorzugt Methyl
bedeuten, und
80 - 20 Mol.-%, bevorzugt 60 - 40 Mol.-% an bivalenten Struktureinheiten D

(D)



worin
 R^7 = Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl ist und
 R^8 = C_1 - C_{60} -Alkyl oder C_6 - C_{18} -Aryl bedeutet, enthalten.

Mineralöle und Mineralödestillate, wie Dieselkraftstoff oder Heizöl, enthalten in der Regel einen Anteil an gelösten n-Paraffinen, die bei Erniedrigung der Temperatur auskristallisieren und dadurch zur Verschlechterung der Fließeigenschaften dieser Öle bzw. Destillate führen können. Bei Mineralölen kann dies beim Transport durch Rohrleitungen zu Ablagerungen an der Wand, in besonderen Fällen (z.B. bei Stillstand einer Pipeline) sogar zu deren völligen Verstopfung führen. Auch bei der Lagerung und Weiterverarbeitung der Mineralöle können Ausfällungen von Paraffinen zu Komplikationen führen. Bei Mineralödestillaten können als Folge der Kristallisation Verstopfungen der Filter in Dieselmotoren und Feuerungsanlagen auftreten.

Außer den klassischen Methoden der Beseitigung dieser Paraffinprobleme (thermisch, mechanisch oder mit Lösungsmitteln), die sich lediglich auf die Entfernung der bereits gebildeten Ausfällungen beziehen, wurden in den letzten Jahren eine Reihe von chemischen Additiven (Kaltfließverbesserer, Paraffininhibitoren) entwickelt, die durch physikalisches Zusammenwirken mit den ausfallenden Paraffinkristallen dazu führen, daß deren Form, Größe und Adhäsionseigenschaften modifiziert werden. Die Additive wirken dabei als zusätzliche Kristallkeime und kristallisieren teilweise mit den Paraffinen aus, wodurch eine größere Anzahl von kleineren Paraffinkristallen mit veränderter Kristallform resultiert. Mit Additiven versetzte Öle lassen sich noch bei Temperaturen pumpen bzw. verarbeiten, die oft mehr als 20°C tiefer liegen als bei nicht additivierten Ölen.

Ein weiterer Effekt der Kaltfließverbesserer wird durch eine Dispergierung der Kristalle erklärt. So verhindern Paraffindispersatoren das Sedimentieren der Kristalle und damit die Bildung einer paraffinreichen Schicht am Boden des Lagerbehälters.

Die noch nicht veröffentlichte europäische Patentanmeldung Nr. 94100009.3 betrifft Terpolymere auf Basis von α,β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden, α,β -ungesättigten Verbindungen und Polyoxyalkylenethern, von niederen, ungesättigten Alkoholen, sowie deren Verwendung als Paraffininhibitoren für paraffinhaltige Erdölprodukte.

In EP-A-0 154 177 werden Umsetzungsprodukte von Copolymeren auf Basis von Maleinsäureanhydrid und α,β -ungesättigten Verbindungen mit primären Monoalkylaminen und/oder aliphatischen Alkoholen beschrieben. Diese Copolymeren sind besonders als Paraffininhibitoren für paraffinhaltige Erdölprodukte, beispielsweise Rohöle und Destillationsrückstände der Erdölverarbeitung, geeignet.

Aus EP-A-0 436 151 sind Umsetzungsprodukte von Copolymeren auf Basis von Maleinsäureanhydrid und α,β -ungesättigten Verbindungen mit Dialkylaminen bekannt. Diese Copolymeren werden Erdölmitteldestillaten in Mengen von 50 bis 1000 ppm zugesetzt. Derartige Erdölmitteldestillate enthalten in der Regel bereits Fließverbesserer, wie Ethylen-Vinylester-Copolymer.

EP-A-0 283 293 offenbart Copolymere abgeleitet aus der Polymerisation eines aliphatischen Olefins mit Maleinsäureanhydrid, wobei das Copolymer sowohl eine Ester- als auch eine Amidgruppe aufweisen muß, von denen jede eine Alkylgruppe mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen enthält sowie Copolymere von der Umsetzung eines sekundären Amins mit einem Polymer, das Anhydridgruppen enthält, wobei aus den Anhydridgruppen zu gleichen Teilen Amide bzw. Aminsalze hergestellt werden.

EP-A-0 523 672 betrifft Copolymere aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäureestern mit Polyoxyalkylenethern von niederen, ungesättigten Alkoholen sowie deren Verwendung in paraffinhaltigen Ölen, wie Rohölen, Rückstandsölen und Ödestillaten.

EP-A-0 405 893 offenbart einen Schmierstoff enthaltend ein Ethylen-Olefin-Copolymer gepropft mit Maleinsäureanhydrid und umgesetzt mit Alkyl- oder Oxyalkylenamin mit mindestens zwei primären Aminogruppen sowie einem Alkenylbernsteinsäureanhydrid.

US-A-4 632 769 betrifft ein Ethylen-Olefin-Copolymer gepropft mit Maleinsäureanhydrid und umgesetzt mit Alkyl- oder Oxyalkylenamin mit mindestens zwei Aminogruppen und seine Verwendung als Viskositätsindexverbesserer in Schmierölen sowie als Additiv in Brennölen.

WO 8700857 und WO 8700856 offenbaren Umsetzungsprodukte von Alkenylbernsteinsäureanhydriden mit Polyetheraminen als scherstabile Verdicker für wasserbasische Schmiermittel und Hydraulikflüssigkeiten.

In EP-A-310 875 ist die Verwendung von Polyetheraminen als Kraftstoffadditive für Otto-Motoren zur Reinigung von Ventilen und Vergaser beschrieben.

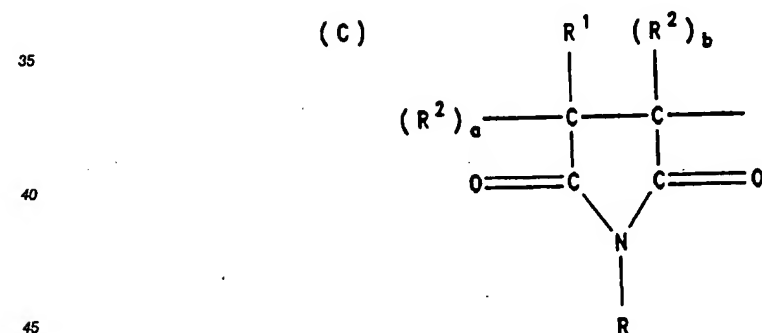
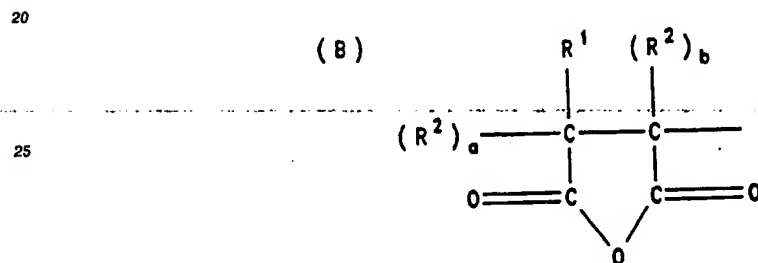
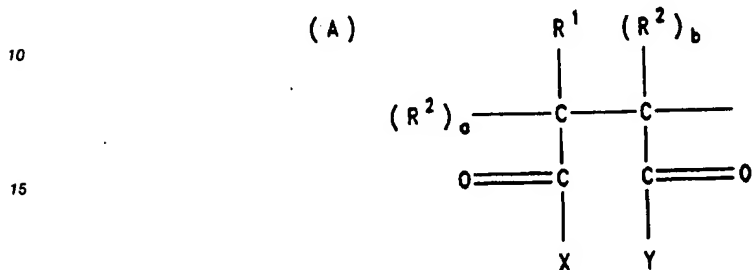
Die paraffininhibierende und -dispergierende Wirkung der bekannten Kaltfließverbesserer, insbesondere bei Mitteldestillaten ist jedoch nicht ausreichend, so daß sich bei Abkühlung teilweise große Paraffinkristalle bilden können, die aufgrund ihrer höheren Dichte im Laufe der Zeit sedimentieren und zu einer paraffinreichen Schicht am Boden und einer paraffinarmen oberen Schicht führen können.

Es wurde nun gefunden, daß durch Zugabe von Umsetzungsprodukten von Polyetheraminen mit Polymeren enthaltend Dicarbonsäureanhydridgruppen zu Mineralödestillaten, die mit Fließverbesserern auf Basis von Ethylen-Vinylester-Copolymerisaten versetzt sind, die bei Abkühlung ausfallenden Paraffinkristalle

dispergiert bleiben.

Infolge dieser gleichmäßigen Dispergierung wird eine homogen trübe Phase erhalten, bei der der für die "operability" entscheidende CFPP (Cold Filter Plugging Point)-Wert von oberer und unterer Phase annähernd gleich ist.

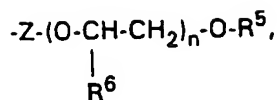
- 5 Gegenstand der Erfindung sind Umsetzungsprodukte von Polyetheraminen mit Polymeren enthaltend Dicarbonsäureanhydridgruppen, dadurch gekennzeichnet, daß sie 20 - 80, bevorzugt 40 - 60 Mol.-% an bivalenten Struktureinheiten A und/oder C und gegebenenfalls B



wobei

- 50 R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl,
 a, b gleich Null oder Eins und $a + b$ gleich Eins,
 Y = X oder NRR^3
 X = -OH, -O-C₁₋₃₀-Alkyl, NR^3R^4 , -O^oN^oR³R⁴
 R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, C₆-C₄₀-Alkyl oder R,
 R =

55



5

mit der Maßgabe, daß mindestens 1 mol-%, der polymergebundenen Säureanhydridgruppen, mit einem Polyetheramin umgesetzt ist,

- 10 Z = C₂-C₄-Alkyl,
 n = eine Zahl zwischen 1 und 1000
 R⁵ = Wasserstoff, C₁-C₃₀-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder C₆-C₃₀-Aryl,
 R⁶ = Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, bevorzugt Methyl

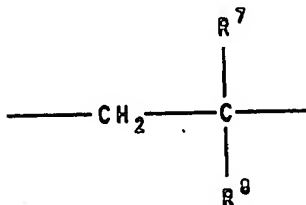
bedeuten, und

80 - 20 Mol.-%, bevorzugt 60 - 40 Mol.-% an bivalenten Struktureinheiten D

15

(D)

20



25

worin

R⁷ = Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist und

R⁸ = C₁-C₆₀-Alkyl oder C₆-C₁₈-Aryl bedeutet, enthalten.

Die vorgenannten Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylreste können gegebenenfalls substituiert sein. Geeignete Substituenten sind beispielsweise (C₁-C₆)-Alkyl, Halogene, wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, bevorzugt Chlor, und (C₁-C₆)-Alkoxy.

30

Alkyl steht erfindungsgemäß im allgemeinen für einen geradkettigen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 - 30, bevorzugt 10 - 24 Kohlenstoffatomen. Im einzelnen seien genannt: n-Butyl, tert.-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl, Dodecenyl, Tetrapropenyl, Tetradecenyl, 35 Pentapropenyl, Hexadecenyl, Octadecenyl und Eicosanyl oder Mischungen, wie Cocosfettalkyl, Talgfettalkyl und Behenyl.

Cycloalkyl steht erfindungsgemäß im allgemeinen für einen cyclischen aliphatischen Rest mit 5 - 20 Kohlenstoffatomen. Bevorzugte Cycloalkylreste sind Cyclopentyl und Cyclohexyl.

40

Die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte enthalten die bivalenten Struktureinheiten A, C und D und gegebenenfalls B.

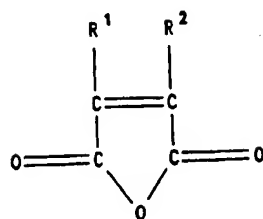
Im einzelnen leiten sich die Struktureinheiten A, B und C von α,β-ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden der allgemeinen Formel E und/oder F

45

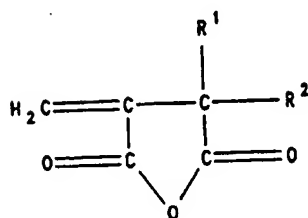
50

55

(E)

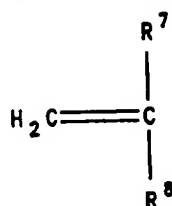


(F)



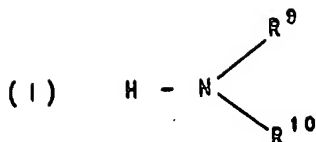
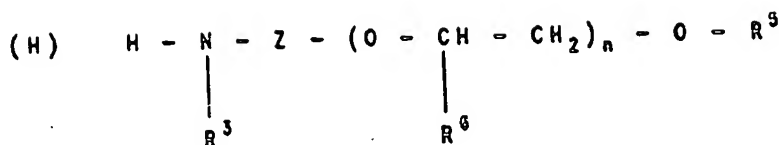
wie Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, bevorzugt Maleinsäureanhydrid, ab.
Die Struktureinheiten D leiten sich von den α,β -ungesättigten Olefinen der allgemeinen Formel G ab.

(G)



Beispielhaft seien die folgenden α,β -ungesättigten Olefine genannt:
Styrol, α -Methylstyrol, Dimethylstyrol, α -Ethylstyrol, Diethylstyrol, i-Propylstyrol, tert.-Butylstyrol, Diisobutylen und α -Olefine, wie Decen, Dodecen, Tetradecen, Pentadecen, Hexadecen, Octadecen, C_{20} - α -Olefin, C_{24} - α -Olefin, C_{30} - α -Olefin, Tripropenyl, Tetrapropenyl, Pentapropenyl sowie deren Mischungen. Bevorzugt sind α -Olefine mit 10 bis 24 C-Atomen und Styrol, besonders bevorzugt sind α -Olefine mit 12 bis 20 C-Atomen.

Die Reste NRR^3 (Struktureinheit A) bzw. NR (Struktureinheit C) leiten sich von Polyetheraminen der allgemeinen Formel (H) oder von Alkanolaminen der Formel (I) ab



worin die Reste Z, R³, R⁵, R⁶ und n die vorstehend genannten Bedeutungen haben und R³ und R¹⁰ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C₁-C₂₂-Alkyl, C₂-C₂₂-Alkenyl oder Z-OH, mit der Maßgabe, daß mindestens ein Rest R³ oder R¹⁰ gleich Z-OH ist, bedeuten.

Als Alkanolamine seien beispielsweise genannt:

Monoethanolamin, Diethanolamin, N-Methylethanolamin, 3-Aminopropanol, Isopropanol, Diglykolamin, 2-Amino-2-methylpropanol und deren Mischungen.

Der Rest X leitet sich von den Umsetzungsprodukten der Dicarbonsäureanhydridgruppen mit Alkoholen.

der Formel HO-(C₁-C₃₀)-Alkyl und/oder Aminen der Formel HNR³R⁴ ab.

Als primäre Amine seien beispielsweise die folgenden genannt: n-Hexylamin, n-Octylamin, n-Tetradecylamin, n-Hexadecylamin, n-Stearylamin oder auch N,N-Dimethylaminopropylendiamin, Cyclohexylamin, Dehydroabietylamin sowie deren Mischungen.

Als sekundäre Amine seien beispielsweise genannt:

Didecylamin, Ditetradecylamin, Distearylamin, Dicososfettamin, Ditalgfettamin und deren Mischungen.

Als Alkohole seien beispielsweise genannt:

Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-, sek-, tert.-Butanol, Octanol, Tetradecanol, Hexadecanol, Octadecanol, Talgfettalkohol, Behenylalkohol und deren Mischungen.

Bei dem Monomer der Formel H gibt der Index n den Alkoxyierungsgrad, d.h. die Anzahl der Oxalkylgruppen an, die pro Mol angelagert werden.

Alternierende Polymerisate aus Maleinsäureanhydrid (MSA) und α,β-ungesättigten Olefinen sind an sich bekannt (Houbten-Weyl, E20 (1987) S. 1239 ff.). Die Polymeren können beispielsweise, wie in US-A-4526950 beschrieben, durch Copolymerisation von MSA und Olefinen, gegebenenfalls in Gegenwart von inerten Lösemitteln, in Gegenwart von Radikalkettenstartern hergestellt werden.

Die eingesetzten Polyetheramine sind bekannt. Ihre Herstellung ist beispielsweise durch reduktive Aminierung von Polyglykolen möglich. Des weiteren gelingt die Herstellung von Polyetheraminen mit einer primären Aminogruppe durch Addition von Polyglykolen an Acrylnitril und anschließende katalytische Hydrierung. Darüber hinaus sind Polyetheramine durch Umsetzung von Polyethern mit Phosgen bzw. Thionylchlorid und anschließende Aminierung zum Polyetheramin zugänglich. Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyetheramine sind (z.B.) unter der Bezeichnung Jeffamine (Texaco) kommerziell erhältlich. Ihr Molekulargewicht beträgt bis zu 2000 g/mol und das Ethylenoxid-/Propylenoxid-Verhältnis beträgt von 1:10 bis 6:1.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man zunächst Monomere der allgemeinen Formel E und/oder F mit einem Monomeren der allgemeinen Formel G polymerisiert und anschließend mit einem Polyetheramin der Formel H und/oder einem Amin der Formel I umsetzt.

Die Polymerisation erfolgt nach bekannten, diskontinuierlichen oder kontinuierlichen Polymerisationsverfahren, wie Masse-, Suspensions-, Fällungs- oder Lösungspolymerisation und Initiierung mit geeigneten Radikalkettenstartern, z.B. Hydroperoxide-, Peroxide- oder Azoverbindungen, wie Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, t-Butylperpivalat, t-Butylpermaleinat, t-butylperbenzoat, Dicumylperoxid, t-Butylcumylperoxid, Di-t-butylperoxid, Cumolhydroperoxid, t-Butylhydroperoxid, 2,2'-Azo-bis(2-methylpropanonitril), 2,2'-Azo-bis(2-methylbutyronitril) und Mischungen untereinander.

Im allgemeinen werden diese Initiatoren in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-%

%, berechnet auf die Monomeren, eingesetzt.

Die Polymerisation erfolgt in der Regel bei Temperaturen von 40 - 400 °C, vorzugsweise 80 - 250 °C, wobei bei Verwendung von α,β -ungesättigten Olefinen oder Lösungsmitteln mit Siedetemperaturen unterhalb der Polymerisationstemperatur, zweckmäßigerweise unter Druck, gearbeitet wird. Die Polymerisation wird üblicherweise unter Luftausschluß, z.B. unter Stickstoff durchgeführt, da Sauerstoff die Polymerisation stört. Bei der Wahl des Initiators bzw. des Initiatorsystems ist es zweckmäßig, darauf zu achten, daß die Halbwertszeit des Initiators oder des Initiatorsystems bei der gewählten Polymerisationstemperatur weniger als 3 Stunden beträgt.

Zur Erzielung niedermolekularer Polymere ist es oftmals zweckmäßig, in Gegenwart von an sich bekannten Reglern zu arbeiten. Geeignete Regler sind beispielsweise organische Mercapto-Verbindungen, wie 2-Mercapto-ethanol, 2-Mercapto-propanol, Mercapto-essigsäure, Mercapto-propionsäure, tert.-Butylmercaptan, n-Butylmercaptan, n-Octylmercaptan, n-Dodecylmercaptan und tert.-Dodecylmercaptan, die im allgemeinen in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-% eingesetzt werden.

Für die Polymerisation geeignete Apparaturen sind z.B. übliche Rührkessel mit beispielsweise Anker-, Blatt-, Impeller- oder Mehrstufenimpuls-Gegenstrom-Rührer und für die kontinuierliche Herstellung Rührkesselskaskaden, Rohrreaktoren oder statische Mischer.

Bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der Polymeren ist die Lösungspolymerisation. Sie wird in Lösungsmitteln durchgeführt, in denen die Monomeren und das gebildete Polymer löslich sind. Es sind hierfür alle Lösungsmittel geeignet, die diese Anforderungen erfüllen und die mit den Monomeren sowie den gebildeten Polymeren keine Reaktion eingehen. Beispielsweise sind dies organische, bevorzugt aromatische und/oder aliphatische Lösemittel, wie Cumol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Decan, Pentadecan oder auch kommerzielle Lösemittelgemische, wie \odot Solvent Naphtha, \odot Shellsol AB oder \odot Solvesso 150, \odot Solvesso 200, \odot Solvesso 250, \odot EXXSOL, \odot ISOPAR- und \odot Shellsol D-Typen.

Bei der Herstellung können alle Monomeren vorgelegt und durch Zugabe eines Radikalkettenstarters und unter Wärmezufuhr polymerisiert werden. Zweckmäßigerweise wird jedoch das Lösungsmittel und ein Teil der Monomeren (z.B. ca. 5 - 20 Gew.-%) vorgelegt und der Rest der Monomerenmischung mit dem Initiator und gegebenenfalls Co-Initiator und Regler zudosiert.

Bevorzugt werden auch Lösungsmittel und das α,β -ungesättigte Olefin der Formel G im Polymerisationsreaktor vorgelegt und nach Erreichen der Polymerisationstemperatur das säureanhydridgruppenhaltige Monomer der Formel E und/oder F, gegebenenfalls gelöst im Lösungsmittel, und der Initiator sowie gegebenenfalls Co-Initiator und Regler zudosiert.

Die Konzentration der zu polymerisierenden Monomeren beträgt zwischen 20 und 95 Gew.-%, bevorzugt 50 und 90 Gew.-%.

Das bei der vorstehend beschriebenen Polymerisation von α,β -ungesättigtem Dicarbonsäureanhydrid und α,β -ungesättigtem Olefin erhaltene Copolymer kann durch Verdampfen des Lösungsmittels isoliert werden.

Vorzugsweise wird jedoch für die Polymerisation ein Lösungsmittel gewählt, in dem die nachfolgende Umsetzung mit Polyetheramin und/oder Alkanolamin erfolgen kann. In der Regel ist es von Vorteil, die Anhydride der Dicarbonsäuren und nicht die freien Säuren für die Polymerisation einzusetzen, da diese besser mit Olefinen reagieren und anschließend selektiv mit Polyetheramin und/oder Alkanolamin umgesetzt werden können. Der Einsatz der entsprechenden Dicarbonsäuren ist jedoch nicht auszuschließen.

Nach der Polymerisation erfolgt die Umsetzung mit Polyetheraminen der allgemeinen Formel H und/oder Aminen der Formel I.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte durch Reaktion des vorstehend beschriebenen Polymeren mit Polyetheramin der Formel H und/oder Amin der Formel I erfolgt bei Temperaturen zwischen 50 bis 250 °C, bevorzugt bei 60 bis 200 °C. Während bei Temperaturen unterhalb 100 °C bevorzugt Amide gebildet werden, entstehen aus primären Aminen bei höheren Temperaturen bevorzugt Imide.

Das Polyetheramin und/oder Amin, wird dabei in Mengen von ungefähr 0,01 bis 2 Mol pro Mol einpolymerisiertem Dicarbonsäureanhydrid angewandt. Die Verwendung größerer Mengen ist möglich, bringt aber keinen Vorteil.

Werden 2 Mol eines sekundären Amins der Formel H und/oder I eingesetzt, erhält man bei niedrigen Reaktionstemperaturen (30 - 120 °C) Amid-Ammoniumsalze. Die Bildung einer zweiten Amidgruppierung erfordert Temperaturen oberhalb 120 °C, längere Verweilzeiten und Wasserauskreisen. Werden geringere Mengen als 1 Mol des sekundären Amins angewandt, findet keine vollständige Umsetzung zum Monoamid statt.

Je nach Reaktionsbedingungen entstehen also Halbamide, Imide und/oder Diamide. Bei weniger als äquimolarer Zugabe von Polyetheramin, bezogen auf die Dicarbonsäureanhydridgruppen, können verblei-

bende Säuregruppen durch Umsetzung mit Alkoholen verestert oder durch Umsetzung mit primären oder sek. Aminen der Formel (I) amidiert werden. Im Falle der Bildung von Halbamiden kann die verbleibende Säuregruppe mit einem Fettalkohol verestert oder mit einem Amin neutralisiert werden.

Bevorzugt wird das Polymer enthaltend Struktureinheiten abgeleitet von einem α,β -ungesättigtem Dicarbonsäureamid und einem α,β -ungesättigten Olefin, gegebenenfalls gelöst in einem inerten Lösemittel, vorgelegt und das Polyetheramin zudosiert. Es können jedoch auch alle Edukte bei Raumtemperatur gemischt werden und durch Erhöhung der Temperatur zur Reaktion gebracht werden. Geeignete Lösemittel sind organische, bevorzugt aromatische Lösemittel, wie Toluol, Xylol und hochsiedende Lösemittelgemische, wie Shellol AB.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung der erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte besteht darin, daß in dem vorstehend beschriebenen Herstellverfahren anstelle der Polyetheramine ein Alkanolamin der Formel I einsetzt und nachfolgend einer Oxalkylierung unterworfen wird.

Pro Mol Anhydrid werden 0,01 bis 2 Mol, bevorzugt 0,01 bis 1 Mol Alkanolamin eingesetzt. Die Reaktionstemperatur beträgt zwischen 50 und 100°C (Amidbildung). Im Falle von primären Aminen erfolgt die Umsetzung bei Temperaturen oberhalb 100°C (Imidbildung).

Die Oxalkylierung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen zwischen 70 und 170°C unter Katalyse von Basen, wie NaOH oder NaOCH₃, durch Aufgasen von Alkylenoxiden, wie Ethylenoxid (EO) und/oder Propylenoxid (PO). Üblicherweise werden pro Mol Hydroxylgruppe 1 bis 500, bevorzugt 1 bis 100 Mol Alkylenoxid zugegeben.

In einer weiteren Variante ist es möglich, die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte durch Reaktion der Monomeren der Formel E und/oder F mit Polyetheramin der Formel H und nachfolgender Polymerisation mit Monomeren der Formel G herzustellen.

Hierzu werden die Monomeren der Formel E und/oder F zusammen mit dem Polyetheramin der Formel H in einem geeigneten Lösungsmittel vorgelegt und auf eine Temperatur unterhalb 100°C erwärmt. Anschließend wird das Halbamid wie vorstehend beschrieben polymerisiert. Bevorzugt erfolgt die Polymerisation in Lösung.

Es hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte in Mischungen mit Ethylen-Vinylester-Copolymeren ausgezeichnete Wirkung als Paraffindispersatoren in paraffinhaltigen Mitteldestillaten besitzen und zu einer weiteren Absenkung des (Cold Filter Plugging Point) CFPP führen. Die in den Mitteldestillaten enthaltenen Paraffine können hierbei geradkettig oder verzweigte Alkane mit etwa 10 - 50 Kohlenstoffatomen sein. Üblicherweise bestehen diese Mischungen aus 10 bis 1000 ppm, bevorzugt 50 bis 500 ppm der erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte und 1 bis 10000 ppm, bevorzugt 50 bis 1000 ppm an Ethylen-Vinylester-Copolymeren. Neben diesen Ethylen-Vinylester-Copolymeren kommen auch Copolymeren in Betracht, die weitere geeignete Struktureinheiten aufweisen. Die erfindungsgemäßen Copolymeren und Ethylen-Vinylester-Copolymeren können auch als Einzelstoffe den Mitteldestillaten, die eine dieser Komponenten bereits enthalten, zugesetzt werden.

Geeignete Vinylestermonomere sind C₁-C₂₀-Alkylvinylester, bevorzugt C₁-C₁₂-Alkylvinylester, z.B. Vinylacetat, Vinylpropionat, Neononansäurevinylester und Neodecansäurevinylester sowie Vinylester von gesättigten C₁₀-C₂₄-Fettsäuren. Weitere geeignete Ethylenmonomere sind Ester ungesättigter Carbonsäuren, bevorzugt die C₁-C₂₄-Alkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure und Fumarsäure sowie Diisobutylen.

Derartige Ethylen-Vinylester-Copolymere (bzw. Terpolymere) sind in der Patentliteratur eingehend beschrieben. Beispielsweise seien die DE-B-11 47 799 (Ethylen/Vinylacetat), DE-A-32 47 753 (Ethylen/Alkencarbonsäureester, Carbonsäurevinylester/Vinylketone), US-A-4 015 063 (Ethylen, Dimethyvinylcarbinol, Fettsäurevinylester), EP-A-203 554 (Ethylen/Diisobutylen/Vinylacetat), EP-A-309 897 (Ethylen/Methoxyessigsäurevinylester) und DE-A-40 42 206 (Ethylen/Vinylacetat/Neononan- oder Neodecansäurevinylester) angeführt.

Bevorzugte Ethylen-Vinylester-Copolymerisate sind solche, die im wesentlichen 80 - 51 Gew.-% Ethylen und

20 - 49 Gew.-% Vinylacetat oder Vinylpropionat enthalten.

Bevorzugte Ethylen-Vinylester-Terpolymerisate enthalten neben 79 - 40 Gew.-% Ethylen,

20 - 35 Gew.-%, bevorzugt 1 - 15 Gew.-% Vinylacetat oder Vinylpropionat, und

1 - 25 Gew.-%, bevorzugt 1 - 15 Gew.-% Diisobutylen,

Neononansäurevinylester- oder Neodecansäurevinylester.

Des weiteren hat sich gezeigt, daß Mischungen aus den erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukten, den vorstehend beschriebenen Ethylen-Vinylester-Copolymeren und bestimmten quartären Ammoniumsalzen ausgezeichnete Wirkung als Paraffindispersatoren in Mitteldestillaten besitzen.

Geeignete quartäre Ammoniumsalze besitzen die allgemeine Formel



- 5 wobei R^{11} gleich oder verschieden ist und für C_1 - C_{30} -Alkyl, bevorzugt C_1 - C_{22} -Alkyl, C_1 - C_{30} -Alkenyl, bevorzugt C_1 - C_{22} -Alkenyl, Benzyl oder einen Rest der Formel $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{R}^{12}$ steht, wobei R^{12} Wasserstoff oder ein Fettsäurerest der Formel $\text{C}(\text{O})-\text{R}^{13}$ ist, mit R^{13} C_6 - C_{40} -Alkyl oder C_6 - C_{40} -Alkenyl, n eine Zahl von 1 bis 30 und X für Halogen, bevorzugt Chlor oder Methosulfat steht.

- Beispielhaft für derartige quartäre Ammoniumsalze seien genannt: Dihexadecyl-dimethylammoniumchlorid, Distearyl-dimethylammoniumchlorid, Quaternisierungsprodukte von Estern des Di- und Triethanolamins mit langkettigen Fettsäuren (Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Behensäure, Ölsäure und Fettsäuremischungen, wie Cocosfettsäure, Talgfettsäure, hydrierte Talgfettsäure, Tallölfettsäure), wie N-Methyltriethanolammonium-distearylester-chlorid, N-Methyl-triethanolammoniumdistearylester-methosulfat, N,N-Dimethyl-diethanolammonium-distearylesterchlorid, N-Methyl-triethanolammonium-dioleylester-chlorid, N-Methyltriethanolammonium-triaurylester-methosulfat, N-Methyl-triethanolammoniumtristearylester-methosulfat und deren Mischungen.

- Üblicherweise bestehen die Mischungen aus den erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukten, Ethylen-Vinylester-Copolymeren und quartären Ammoniumsalzen aus 10 bis 1000 ppm, bevorzugt 50 bis 500 ppm der erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukten, 10 bis 10000 ppm, bevorzugt 50 bis 1000 ppm an Ethylen-Vinylester-Copolymeren und 10 bis 1000 ppm, bevorzugt 50 bis 500 ppm der quartären Ammoniumsalze.

- Die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte sowie die vorstehend beschriebenen Mischungen verbessern das Tieftemperaturverhalten dieser Öle und bewirken hiermit ein gegenüber dem Stand der Technik verbessertes Fließverhalten. Insbesondere werden der CFPP und die Paraffindispersierung verbessert.

Das Kaltfließverhalten wird durch den CFPP-Test gemäß EN 116 (Europanorm) gemessen.

- Die Paraffindispersierung in Mitteldestillaten kann nachgewiesen werden durch Lagerung der additivierten Ölproben im Kälteschrank bei Temperaturen zwischen -13 und -20 °C (Durchführung nach M. Feustel et al., Erdöl, Kohle, Erdgas & Petrochemie, Bd. 43, S. 396, Fig. 2 (1990)) mit anschließender optischer Beurteilung des Sedimentationsverhaltens sowie Auftrennung des Ölmusters in eine obere und eine untere Phase des CFPP-Wertes (EN 116).

Beispiele

- Bei den eingesetzten Polyetheraminen handelt es sich um kommerzielle Produkte der Firma Texaco (®Jeffamine) der allgemeinen Formel $\text{CH}_3\text{O}-[\text{CH}_2\text{CH}(\text{R})\text{O}]_n-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{NH}_2$ mit folgenden Spezifikationen: (Wenn R = H bedeutet die eckige Klammer EO; Wenn R = CH_3 bedeutet die eckige Klammer PO)

Polyetheramin	EO/PO	MW
®Jeffamine M-600	1 : 9	600
®Jeffamine M-715	13 : 2	715
®Jeffamine M-1000	19 : 3	1000
®Jeffamine M-2005	3 : 32	2000
®Jeffamine M-2070	32 : 10	2000
®Shellsol AB und ®Solvent Naphtha sind kommerzielle Lösemittel (Aromatengemische mit einem Siedebereich von 185 - 210 °C) der Firma Shell bzw. Veba Oel.		

- Die Umsetzungen werden in 4-Hals-Rundkolben ausgestattet mit Rührer, Rückflußkühler, Innenthermometer, elektrischem Heizbad und gegebenenfalls mit Gaseinleitungsrohr durchgeführt. Die Bestimmung der K-Werte erfolgte nach Ubbelohde mittels einer 1 Gew.-%igen toluolischen Lösung bei 25 °C.

- Die Bestimmung der Festkörpergehalte erfolgte durch Trocknung der aus den Umsetzungen anfallenden Lösungen bei 120 °C unter reduziertem Druck (200 mbar) über 16 Stunden.

Beispiel 1

Umsetzungsprodukt eines $C_{14/16}$ - α -Olefin/Maleinsäureanhydrid-Copolymers mit 5 Mol.-% (bezogen auf Maleinsäureanhydrid-Anteil) \otimes Jeffamine M-1000 und 0,9 Mol-Äquivalenten Dicocosfettamin

- 5 83,6 g einer 29,4 Gew.-%igen Maleinsäureanhydrid- $C_{14/16}$ - α -Olefin-Copolymerlösung in \otimes Shellsol AB (enthaltend 132 mmol Säureanhydridgruppen) wird mit 6,6 g (6,6 mmol) \otimes Jeffamine M-1000 zwei Stunden bei 140 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 90 °C werden 46,8 g (120 mmol) Dicocosfettamin zugegeben und 3 Stunden bei dieser Temperatur gerührt.
- 10 Die resultierende, gelbe Lösung hat einen Festkörpergehalt von 49 % und das nach der Trocknung erhaltene spröde, leicht gelbgefärbte, wachsartige Umsetzungsprodukt hat einen titrierbaren Basenstickstoff von 0,78 %. Der K-Wert beträgt 17.

Beispiel 2

- 15 Umsetzungsprodukt eines $C_{14/16}$ - α -Olefin/Maleinsäureanhydrid-Copolymers mit 5 Mol.-% bezogen auf Maleinsäureanhydrid-Anteil \otimes Jeffamine M-715 und 1,9 Mol-Äquivalenten Dicocosfettamin

- 141 g einer 22 %igen Lösung eines Maleinsäureanhydrid- $C_{14/16}$ - α -Olefin-Copolymers (enthaltend 95 mmol Säureanhydridgruppen) in \otimes Solvent Naphtha und 3,4 g (5 mmol) \otimes Jeffamine M-715 werden zwei Stunden bei 140 °C und nach Zugabe von 69 g (180 mmol) Dicocosfettamin weitere 2 h bei 90 °C gerührt.
- 20 Die resultierende Lösung hat einen Festkörpergehalt von 48 % und das nach der Trocknung erhaltene spröde, wachsartige Umsetzungsprodukt hat einen titrierbaren Basenstickstoff von 0,72 %.

Beispiel 3

Umsetzungsprodukt eines $C_{14/16}$ - α -Olefin/Maleinsäureanhydrid-Copolymers mit 5 Mol.-% bezogen auf Maleinsäureanhydrid-Anteil \otimes Jeffamine M-600 und 1,9 Mol-Äquivalenten einer Mischung aus Dicocosfettamin und Ditalgfettamin (1:1)

- 30 Eine Lösung von 31 g eines Maleinsäureanhydrid- $C_{14/16}$ - α -Olefin-Copolymers (enthaltend 95 mmol Anhydridgruppen) in 110 g \otimes Solvent Naphtha und 3 g (5 mmol) \otimes Jeffamine M-600 werden zwei Stunden bei 140 °C und nach Zugabe einer Mischung aus 33 g (90 mmol) Dicocosfettamin und 43 g (90 mmol) Ditalgfettamin weitere 2 h bei 90 °C gerührt.
- 35 Die resultierende Lösung hat einen Festkörpergehalt von 49 %, eine Säurezahl von 22 mg KOH/g. Das nach der Trocknung erhaltene spröde, wachsartige Umsetzungsprodukt hat einen titrierbaren Basenstickstoff von 0,58%.

Beispiel 4

- 40 Umsetzung eines Maleinsäureanhydrid- $C_{14/16}$ - α -Olefin-Copolymers mit einem Gemisch aus \otimes Jeffamine M-1000 und Ditalgfettamin

- Eine Lösung von 22 g eines Maleinsäureanhydrid- $C_{14/16}$ - α -Olefin-Copolymers (enthaltend 70 mmol Anhydridgruppen) in 100 g \otimes Solvent Naphtha wird mit einer Mischung aus 14 g (15 mmol) \otimes Jeffamine M-1000 und 63 g (126 mmol) Ditalgfettamin vier Stunden bei 90 °C gerührt.
- 45 Die resultierende Lösung hat einen Festkörpergehalt von 50 %, eine Säurezahl von 20 mg KOH/g. Das nach der Trocknung erhaltene spröde, wachsartige Umsetzungsprodukt hat einen titrierbaren Basenstickstoff von 0,58%.

50

Beispiel 5

Umsetzung eines Maleinsäureanhydrid- $C_{20/22}$ - α -Olefin-Copolymers mit einem Äquivalent \otimes Jeffamine M-1000 und einem Äquivalent Ditalgfettamin

55

- Eine Lösung von 24 g eines Maleinsäureanhydrid- $C_{20/22}$ - α -Olefin-Copolymers (enthaltend 50 mmol Anhydridgruppen) in 100 g \otimes Solvent Naphtha und 50 g (50 mmol) \otimes Jeffamine M-1000 werdend drei Stunden bei 90 °C gerührt und anschließend mit 25 g (50 mmol) Ditalgfettamin neutralisiert.

Die resultierende Lösung hat einen Festkörpergehalt von 52 %, eine Säurezahl von 13 mg KOH/g. Das nach der Trocknung erhaltene spröde, wachsartige Umsetzungsprodukt hat einen titrierbaren Basenstickstoff von 0,37%.

5 Beispiel 6

Umsetzung eines Maleinsäureanhydrid-C₁₈- α -Olefin-Copolymers mit ®Jeffamine M-715 und Behenylalkohol

Eine Lösung von 48 g eines Maleinsäureanhydrid-C₁₈- α -Olefin-Copolymers (enthaltend 0,13 mol
10 Anhydridgruppen) in 96 g ®Solvent Naphtha wird mit 9,3 g (13 mmol) ®Jeffamine M-715 und 32 g (1000 mmol) Behenylalkohol (®Stenol A, Fa. Henkel) drei Stunden bei 120 °C gerührt.

Die resultierende orangefarbene Lösung hat einen Festkörpergehalt von 53 %, eine Säurezahl von 34 mg KOH/g. Das nach der Trocknung erhaltene spröde, wachsartige Umsetzungsprodukt hat keinen
15 titrierbaren Basenstickstoff. Eine IR-Bande bei 1730 cm⁻¹ zeigt die Anwesenheit von Estergruppierungen; Banden bei 1700 cm⁻¹ (Schulter) und 1770 cm⁻¹ belegen die Anwesenheit von Imidgruppierungen.

Beispiel 7

Neutralisation der Polymerlösung gemäß Beispiel 4 mit Ditalgfettamin

20 117 g der Polymerlösung gemäß Beispiel 4 werden mit einer 50 Gew.-%igen Lösung von 40 g (0,08 Mol) Ditalgfettamin in ®Solvent Naphtha versetzt und 1 Stunde bei 60 °C gerührt.

Beispiel 8

25 Umsetzung eines Maleinsäureanhydrid-Neodecansäurevinylester-Copolymers mit ®Jeffamine M-715 und Ditalgfettamin

123 g (enthaltend 76 mmol Anhydridgruppen) einer 19 Gew.-%igen Lösung eines Maleinsäureanhydrid-
30 Neodecansäurevinylester-Copolymers in ®Solvent Naphtha werden 3 Stunden bei 90 °C mit einer Mischung aus 5,5 g (7,7 mmol) ®Jeffamine M-715 und 72 g (145 mmol) Ditalgfettamin gerührt.

Die resultierende rötlich gefärbte, niedrigviskose Polymerlösung hat einen Feststoffgehalt von 46 Gew.-%. Das nach der Trocknung erhaltene spröde, rötlich gefärbte, wachsartige Umsetzungsprodukt hat einen
35 titrierbaren Basenstickstoff von 0,69%.

Beispiel 9

Umsetzung eines Maleinsäureanhydrid-Styrol-Copolymers mit ®Jeffamine M-1000 und Ditalgfettamin

40 Eine Suspension von 30 g (enthaltend 150 mmol Anhydridgruppen) eines Maleinsäureanhydrid-Styrol-Copolymers in 194 g ®Solvent Naphtha wird mit 30 g (30 mmol) ®Jeffamine M-1000 und 134 g (270 mmol) Ditalgfettamin versetzt und 3 Stunden bei 160 °C gerührt. Mit fortschreitender Umsetzung geht die Suspension in eine klare Lösung über.

Die resultierende niedrigviskose Polymerlösung hat einen Feststoffgehalt von 51 Gew.-%. Das nach der
45 Trocknung erhaltene spröde, wachsartige Umsetzungsprodukt hat einen titrierbaren Basenstickstoff von 0,67%. Die Säurezahl beträgt 11 mg KOH/g.

Beispiel 10

50 Herstellung eines Maleinsäure-halbamids mit ®Jeffamine M-600

29,4 g (0,3 Mol) Maleinsäureanhydrid und 180 g (0,3 Mol) ®Jeffamine M-600 (9 PO, 1EO; MW ca. 600 g/Mol) werden 4 h in 209 g Toluol unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Lösemittels im Vakuum
55 resultiert ein gelbes Öl. Das Produkt hat einen Basenstickstoff von 0,23 % sowie eine Säurezahl von 67,4 mg KOH/g (Halbamid).

Beispiel 11

Herstellung eines Imids aus Maleinsäureanhydrid und ©Jeffamine M-715

- 5 27 g (0,275 Mol) Maleinsäureanhydrid und 179 g (0,25 Mol) ©Jeffamine M-715 werden unter Zusatz von 0,4 g hypophosphoriger Säure und Durchleiten eines schwachen Stickstoffstroms 6 h bei 180 °C gerührt. Das resultierende Produkt hat eine Säurezahl von 26 mg KOH/g; IR-Banden bei 1700 und 1770 cm^{-1} belegen die Bildung eines Carbonsäureimids.

10 Beispiel 12

Herstellung eines Copolymers aus $\text{C}_{14/16}$ - α -Olefin und Maleinsäurehalbamid nach Beispiel 10

- 15 Zu einer Lösung von 27 g (0,14 Mol) Tetradecen und 31 g (0,14 Mol) Hexadecen in 159 g ©Solvent Naphtha werden unter Durchleiten von Stickstoff bei 160 °C gleichzeitig aus zwei Dosiertrichtern
a) eine Starter-Lösung bestehend aus 2 g Di-tert.-butylperoxid in 8 g ©Solvent Naphtha und
b) 110 g (0,2 Mol) Maleinsäure-polyethermonoamid nach Beispiel 10 über einen Zeitraum von 2 Stunden kontinuierlich zudosiert. Es wird eine Stunde bei 160 °C nachgerührt.
Die resultierende Polymerlösung hat einen Feststoffgehalt von 44 Gew.-%. Sie enthält keinen Basenstickstoff; IR-Banden bei 1700 und 1770 cm^{-1} belegen die Anwesenheit von Imidgruppierungen. Der K-Wert des Polymers (1 %ig in Toluol; nach Ubbelohde) ist 14.
- 20

Beispiel 13

- 25 Terpolymer aus C_{18} - α -Olefin, C_{18} -Maleinimid und Maleinsäure-Polyetherimid nach Beispiel 11

- Eine Mischung aus 17 g (0,02 Mol) Polyetherimid gemäß Beispiel 12, 70 g (0,19 Mol) N-Octadecylmaleinimid und 74 g (0,29 Mol) 1-Octadecen wird unter Durchleiten von Stickstoff auf 160 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wird eine Starterlösung aus 1,8 g Di-tert.-butylperoxid in 44 g ©Solvent Naphtha zugegeben. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird eine Stunde bei 160 °C nachgerührt.
30 Die resultierende Lösung hat einen Festkörpergehalt von 58 %. Das nach der Trocknung erhaltene spröde, wachsartige Umsetzungsprodukt hat einen K-Wert von 16.

Beispiel 14

- 35 Umsetzung eines Copolymers aus $\text{C}_{20/22}$ - α -Olefin und Maleinsäureanhydrid mit Monoethanolamin und anschließende Oethylierung

1. Stufe:

- 40 Zu einer Lösung von 27,4 g (0,45 mol) Ethanolamin in 109,5 g Solvent Naphtha werden bei 90 °C im Laufe einer Stunde 363 g einer Lösung von 218 g eines Maleinsäureanhydrid- $\text{C}_{20/22}$ -Copolymers (enthaltend 0,45 mol Anhydridgruppen) in 145 g Solvent Naphtha gegeben. Anschließend wird auf 160 °C erhitzt und sich bildendes Reaktionswasser unter Durchleiten eines schwachen Stickstoffstroms im Laufe von 1,5
45 Stunden abdestilliert.
Die Säurezahl der resultierenden 54 gew.-%igen Polymerlösung beträgt 3 mg KOH/g; es ist kein titrierbarer Basenstickstoff vorhanden. Das IR-Spektrum zeigt eine für Imide charakteristische intensive Bande bei 1690 cm^{-1} .

50 2. Stufe:

- 213 g der obigen Polymerlösung (enthaltend 0,2 mol Hydroxylgruppen) werden in einem mit Rührer versehenen Autoklaven bei 60 °C mit 0,58 g Natriummetholat versetzt. Das sich bildende Methanol wird
binnen einer Stunde im Vakuum abdestilliert.
55 Anschließend werden im Laufe von 30 Minuten bei 95 bis 110 °C und einem Druck von max. 3,6 bar, 44 g (1 mol) Ethylenoxid zudosiert. Es wird eine Stunde bei 100 °C nachgerührt und nach Abkühlen auf 60 °C restliches Ethylenoxid im Vakuum abgezogen.

Es resultiert eine 61 %ige, rotbraune Polymerlösung mit K-Wert von 15. Die Isolierung des Umsetzungsproduktes erfolgte wie zuvor beschrieben.

5	Anwendungsbeispiele :			
		Mitteldestillat 1	Mitteldestillat 2	Mitteldestillat 3
	Trübungspunkt (°C) (Cloudpoint CP)	- 8	- 8	- 8
	CFPP (°C)	- 10	- 8	- 12
10	Dichte/20 °C/ (g/ml)	0,837	0,822	0,853
	Siedeanfang (°C)	183	173	168
	20 % Siedepunkt (°C)	225	221	216
15	90 % Siedepunkt (°C)	338	333	315
	Siedeende (°C)	361	358	345

20 Schlüssel: Fließverbesserer

FI(A) = Ethylen/Vinylacetat/Vesaticsäure-vinylester Copolymer (mit ca. 31 % Vinylacetat), Schmelzviskosität (V_{140}) von ca. 110 mPas

FI(B) = Ethylen/Vinylacetat-Copolymer (mit ca. 32 % Vinylacetat), mittleres Molekulargewicht ca. 1500

25 QAS : N-Methyl-triethanolammonium-distearylester-methosulfat

Schlüssel: Dispergator

30 PD1 = Beispiel 2

PD2 = Beispiel 1

PD3 = Beispiel 4

PD4 = Beispiel 3

PD5 = Beispiel 1

35 PD6 = Beispiel 7

PD7 = Beispiel 8

PD8 = Beispiel 9

PD9 = Beispiel 12

40

45

50

55

Tabelle 1: Mitteldestillat I

FI	Konz. (ppm)	PD	Konz. (ppm)	QAS (ppm)	Paraffinsediment (Vol.-%)	Paraffin in Ölphase	Disper- gierung	untere Phase		obere Phase	
								CP °C	CFPP °C	CP °C	CFPP °C
-	-	-	-	-	35	K	S	-3	-9	-13	-11
FI(A)	350	-	-	-	21	K	S	-5	-10	-12	-13
FI(A)	500	-	-	-	27	K	S	-4	-17	-13	-12
FI(A)	350	PD1	100	-	10	T-K	S-D	-6	-21	-11	-19
FI(A)	350	PD1	100	50	2	T	D	-9	-28	-10	-28
FI(A)	350	PD3	100	-	14	T-K	S	-5	-18	-11	-19
FI(A)	350	PD3	100	50	5	T	D	-8	-26	-9	-25
FI(A)	350	PD4	100	-	8	T-K	S-D	-7	-21	-11	-22
FI(A)	350	PD4	100	50	3	T	D	-8	-27	-10	-27

Fortsetzung von Tabelle 1

FI	Konz. (ppm)	PD	Konz. (ppm)	QAS (ppm)	Paraffinsediment (Vol.-%)	Paraffin in Ölphase	Disper- gierung	untere Phase		obere Phase	
								CP °C	CFPP °C	CP °C	CFPP °C
FI(A)	350	PD7	100	-	7	T	D	-7	-23	-9	-21
FI(A)	350	PD7	100	50	3	T	D	-9	-28	-9	-29

Tabelle 2: Mitteldestillat II

FI	Konz. (ppm)	PD	Konz. (ppm)	QAS (ppm)	Paraffinsediment (Vol.-%)	Paraffin in Ölphase	Disper- gierung	untere Phase		obere Phase	
								CP °C	CFPP °C	CP °C	CFPP °C
-	-	-	-	-	45	K	S	-3	-6	-12	-14
FI(A)	300	-	-	-	40	K	S	-7	-14	-13	-15
FI(A)	300	PD2	100	-	11	K	S	-7	-24	-11	-19
FI(A)	300	PD2	100	50	5	T	D	-7	-26	-9	-25
FI(A)	300	PD2	200	100	2	T	D	-8	-29	-9	-28
FI(A)	300	PD3	100	50	3	T	D	-8	-27	-9	-28
FI(A)	300	PD3	200	100	4	T	D	-8	-28	-10	-28
FI(A)	300	PD5	100	-	9	LT	S-D	-6	-25	-10	-20
FI(A)	300	PD5	100	50	3	T	D	-7	-28	-9	-26

Fortsetzung von Tabelle 2

Fl	Konz. (ppm)	PD	Konz. (ppm)	QAS (ppm)	Paraffinsediment (Vol.-%)	Paraffin in Ölphase	Disper- gierung	untere Phase		obere Phase	
								CP °C	CFPP °C	CP °C	CFPP °C
FI(A)	300	PD5	200	100	0	T	D	-8	-28	-8	-28
FI(A)	300	PD8	100	-	10	T-K	S	-5	-23	-11	-23
FI(A)	300	PD8	100	50	6	T-K	D	-6	-26	-10	-25
FI(A)	300	PD8	100	-	4	T	D	-8	-29	-10	-29
FI(A)	300	PD9	100	-	7	T	D	-7	-21	-8	-20
FI(A)	300	PD9	100	50	6	T	D	-7	-25	-8	-24
FI(A)	300	PD9	200	100	1	T	D	-8	-30	-9	-28

Tabelle 3: Mitteldestillat III

FI	Konz. (ppm)	PD	Konz. (ppm)	QAS (ppm)	Paraffinsediment (Vol.-%)	Paraffin in Ölphase	Disper- gierung	untere Phase		obere Phase	
								CP °C	CFPP °C	CP °C	CFPP °C
-	-	-	-	-	40	K	S	-4	-14	-13	-18
FI(B)	100	-	-	-	18	K	S	-5	-15	-13	-10
FI(B)	250	-	-	-	20	K	S	-6	-21	-14	-16
FI(B)	100	PD4	100	-	12	LT	S	-5	-23	-13	-21
FI(B)	100	PD4	80	40	5	LT	D	-7	-25	-10	-23
FI(B)	100	PD4	100	50	1	T	D	-8	-27	-9	-26
FI(B)	100	PD5	100	-	13	T-K	S	-5	-23	-12	-20
FI(B)	100	PD5	100	50	6	T	D	-7	-28	-11	-24
FI(B)	100	PD6	100	-	11	T-K	S	-6	-22	-11	-21

Fortsetzung von Tabelle 3

FI	Konz. (ppm)	PD	Konz. (ppm)	QAS (ppm)	Paraffinsediment (Vol.-%)	Paraffin in Ölphase	Disper- gierung	untere Phase		obere Phase	
								CP °C	CFPP °C	CP °C	CFPP °C
FI(B)	100	PD6	100	50	3	T	D	-8	-26	-10	-25
FI(B)	100	PD7	100	-	7	LT	D	-7	-24	-91	-21
FI(B)	100	PD7	100	50	0	T	D	-9	-27	-90	-26
FI(B)	100	PD8	100	-	8	LT	S	-6	-23	-10	-22
FI(B)	100	PD8	100	50	2	T	D	-8	-25	-9	-25

Es bedeuten:

5	K	=	klar
	T	=	trüb
	LT	=	leichttrüb
10	S	=	Sediment
	D	=	dispergiert

15

Patentansprüche

1. Umsetzungsprodukte von Polyetheraminen mit Polymeren enthaltend Dicarbonsäureanhydridgruppen,
dadurch gekennzeichnet, daß sie 20 - 80, bevorzugt 40 - 60 Mol.-% an bivalenten Struktureinheiten A
und/oder C und gegebenenfalls B

25

30

35

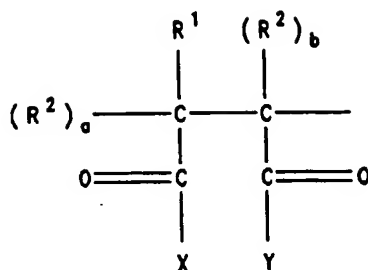
40

45

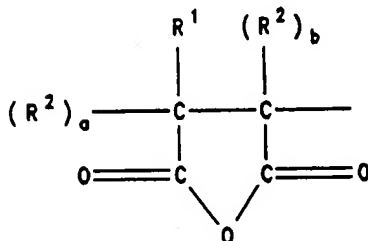
50

55

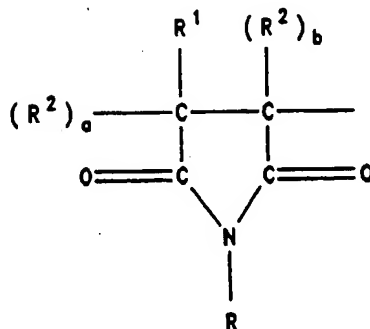
(A)



(B)



(C)



wobei

 R^1 und R^2

a, b

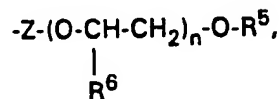
Y

X

 R^3 und R^4

R

unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl,

gleich Null oder Eins und $a + b$ gleich Eins, $= \text{X}$ oder NRR^3 $= -\text{OH}$, $-\text{O}-\text{C}_{1-30}-\text{Alkyl}$, NR^3R^4 , $-\text{O}^-\text{N}^+\text{R}^3\text{R}^4$ unabhängig voneinander Wasserstoff, C_6-C_{40} -Alkyl oder R, $=$ 

mit der Maßgabe, daß mindestens 1 mol-% der polymergebundenen Säureanhydridgruppen, mit einem Polyetheramin umgesetzt ist,

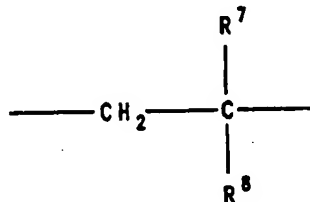
Z

n

 R^5 R^6 $= \text{C}_2-\text{C}_4$ -Alkyl, $=$ eine Zahl zwischen 1 und 1000 $=$ Wasserstoff, C_1-C_{30} -Alkyl, C_5-C_{12} -Cycloalkyl oder C_6-C_{30} -Aryl, $=$ Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl, bevorzugt Methyl

bedeuten, und
80 - 20 Mol.-%, bevorzugt 60 - 40 Mol.-% an bivalenten Struktureinheiten D

(D)



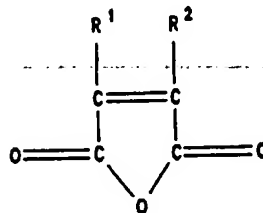
worin

R⁷ = Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist und

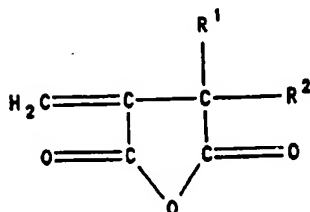
R⁸ = C₁-C₆₀-Alkyl oder C₆-C₁₈-Aryl bedeutet, enthalten.

2. Verfahren zur Herstellung der Umsetzungsprodukte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Monomere der Formel E und/oder F

(E)



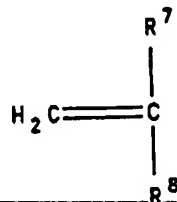
(F)



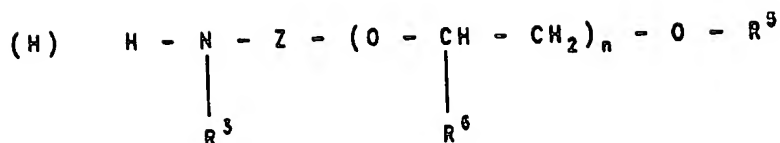
wobei

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl,
Monomere der Formel G

(G)



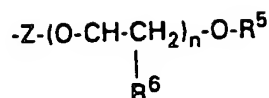
worin R⁷ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl und R⁸ C₁-C₆₀-Alkyl oder C₆-C₁₈-Aryl, miteinander polymerisiert und anschließend mit Polyetheraminen der Formel H



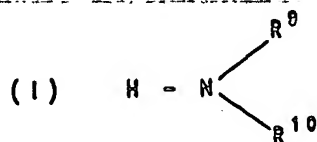
wobei

R³ Wasserstoff, C₆-C₄₀-Alkyl oder R,

R eine Gruppe der Formel

Z C₂-C₄-Alkyl,

n eine Zahl zwischen 1 und 1000,

R⁵ Wasserstoff, C₁-C₃₀-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl oder C₆-C₃₀-Aryl,R⁶ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten,
und/oder Alkanolaminen der Formel (I)

wobei R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₂-C₂₂-Alkenyl, C₁-C₂₂-Alkyl oder Z-OH mit der Maßgabe, daß mindestens ein Rest R⁹ oder R¹⁰ gleich Z-OH bedeutet, umgesetzt, mit der Maßgabe, daß mindestens 1 mol-%, der polymergebundenen Säureanhydridgruppen, mit einem Polyetheramin umgesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung des Polymeren mit den Polyetheraminen der Formel (H) und/oder den Alkanolaminen der Formel (I) bei Temperaturen zwischen 50 bis 250 °C erfolgt.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in einem Lösungsmittel durchgeführt wird, in dem die Monomeren der Formeln E,F,G,H und/oder I und die Umsetzungsprodukte nach Anspruch 1 löslich sind.

5. Mischung bestehend aus mindestens einem Umsetzungsprodukt nach Anspruch 1 und mindestens einem Ethylen-Vinylester-Copolymeren.

6. Mischung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie Ethylen-Vinylester-Copolymere enthalten, die sich von Copolymeren ableiten, die C₁-C₂₀-Alkylvinylester, Vinylester von gesättigten C₁₀-C₂₄-Fettsäuren, Ester ungesättigter Carbonsäuren, Diisobutyl, Dimethylvinylcarbinol und Methoxyessigsäurevinylester als Monomere enthalten.

7. Mischung nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Ethylen-Vinylester-Copolymeren 80 - 51-Gew.-%-Ethylen,

20 - 49 Gew.-% Vinylacetat oder Vinylbropionat, enthalten.

8. Mischung nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Ethylen- Vinylester-Copolymeren

- 79 - 40 Gew.-% Ethylen,
20 - 35 Gew.-%, bevorzugt 1 - 15 gew.-%, Vinylacetat oder Vinylpropionat
und
1 - 25 Gew.-%, bevorzugt 1 - 15 Gew.-%, Diisobutyl-,
5 Neononansäurevinylester oder Neodecansäurevinylester enthalten.
9. Mischung bestehend aus einer Mischung nach einem der Ansprüche 5 bis 8 und mindestens einem
quartärem Ammoniumsalz der Formel
- 10 $^{\circ}\text{N}(\text{R}^{11})_n\text{X}^{\circ}$
- worin R^{11} C_1 - C_{30} -Alkyl, bevorzugt C_1 - C_{22} -Alkyl, C_2 - C_{30} -Alkenyl, bevorzugt C_2 - C_{22} -Alkenyl, Benzyl oder
ein Rest der Formel $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{R}^{12}$, wobei R^{12} Wasserstoff oder ein Fettsäurerest der Formel $\text{C}(\text{O})-$
 R^{13} , wobei R^{13} C_6 - C_{40} -Alkyl oder C_6 - C_{40} -Alkenyl, n eine Zahl von 1 bis 30 und X für ein Halogen,
15 bevorzugt Chlor oder Methosulfat steht.
10. Verwendung von Mischungen nach einem der Ansprüche 5 bis 9 als Paraffindispersatoren in Erdölmit-
teldestillaten.
- 20 11. Verwendung von Mischungen nach einem der Ansprüche 5 bis 9 zur Absenkung des Trübungspunktes
(cloud point) in Erdölmitteldestillaten.
12. Verwendung nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung bestehend
aus
- 25 10 bis 1000 ppm, bevorzugt 50 bis 500 ppm an Umsetzungsprodukt und
100 bis 10000 ppm, bevorzugt 50 bis 1000 ppm an Ethylen-Vinylester-Copolymeren dem paraffinhalti-
gen Erdölmitteldestillat zusetzt.
13. Paraffinhaltige Erdölmitteldestillate enthaltend Mischungen nach einem der Ansprüche 5 bis 9.
- 30 14. Verwendung nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung bestehend
aus
- 35 10 bis 1000 ppm, bevorzugt 50 bis 500 ppm an Umsetzungsprodukt nach Anspruch 1,
10 bis 10000 ppm, bevorzugt 50 bis 1000 ppm an Ethylen-Vinylester-Copolymeren und
10 bis 1000 ppm, bevorzugt 50 bis 500 ppm an quartärem Ammoniumsalz der Formel $^{\circ}\text{N}(\text{R}^{11})_n\text{X}^{\circ}$ dem
paraffinhaltigen Erdölmitteldestillat zusetzt.

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 10 9417

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kenzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	US-A-3 520 852 (PRATT ET AL.) * das ganze Dokument *	1-4	C08F8/30 C10L1/22 C10L1/18 C10L1/14
X	EP-A-0 561 722 (BIO MERIEUX) * Ansprüche 1,2,5,15,16 *	1-4	
X	EP-A-0 401 627 (BAYER) * Ansprüche 1,5,6 *	1-4	
P,X	EP-A-0 634 424 (HUNTSMAN CORP.) * Anspruch 1 *	1,2	
X	FR-A-2 613 371 (I.F.P. ET AL.) * Seite 1 - Seite 3 *	1,2	
Y	* Seite 19 *	3-14	
Y	FR-A-1 313 191 (ESSO) * Zusammenfassung *	5-7,9-14	
	* Seite 4, Spalte 2, Absatz 3 *		
D,P,Y	EP-A-0 606 055 (HOECHST) * das ganze Dokument *	3-14	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C08F C10L
Y	FR-A-2 592 387 (I.F.P. ET AL.) * das ganze Dokument *	5-7, 10-13	
A	EP-A-0 324 547 (HOECHST CELANESE CORP.) * das ganze Dokument *	1-4	
A	US-A-3 216 941 (LOUIS DE VRIES) * das ganze Dokument *	1-4	
A	BE-A-641 724 (ARMOUR AND COMP.) * das ganze Dokument *	9,14	
	--- -/-		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchant DEN HAAG		Abschließdatum der Recherche 13.Oktober 1995	Prüfer De La Morinerie, B
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1303 (01.01.92) (P04/CO)



Nummer der Anmeldung
EP 95 10 9417

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	WO-A-93 08243 (EXXON) * das ganze Dokument * -----	1-14	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchant	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
DEN HAAG	13.Oktober 1995		De La Morinerie, B
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		Y : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			